

- (2.6) 恒温槽 25~60 °Cの範囲で、設定温度に対して±0.5 °Cに調節でき、30~120分間の一定時間保持できるもの。
- (2.7) ガスタイトシリンジ<sup>(7)</sup> 容量20~5000 µlの適当な容量のもので、気密性の高いもの。
- (2.8) マイクロシリンジ 1~5 µlが採取できるもの。
- (2.9) ガスクロマトグラフ質量分析計 5.1(2)(2.5)による。ただし、試料導入方法及び試料導入部温度は、次による。
- (a) 試料導入方法 スプリット方式、スプリットレス方式又は全量導入方式による<sup>(8)</sup>。
- (b) 試料導入部温度 150~250 °C

注<sup>(9)</sup> 材質はシリコーン製のもので、凹凸のない平面のものが使用しやすい。

<sup>(10)</sup> 厚さが50 µm程度でないと、長時間では揮散する場合がある。

<sup>(11)</sup> ヘッドスペースからの試料の採取とキャピラリーカラムへの導入は、自動注入法としてガスタイトシリンジ、サンプリングニードル及びサンプリングループも使用できる。

<sup>(12)</sup> 導入試料量が多い場合には、スプリット方式がよい。

備考11. ガスクロマトグラフ質量分析計は、注(9)の4-プロモフルオロベンゼン溶液又は各揮発性有機化合物について、(4)に準じて操作をし、表5.3の定量下限値が測定できる感度に調節しておく。

(3) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

- (a) バイアルに塩化ナトリウム<sup>(13)</sup>を、水10 mlにつき3 gを加える。
- (b) (a)のバイアルに水[(4)(b)で採取する試料と同量]<sup>(14)</sup>を、静かに泡立てないようにとり、これに水10 mlにつき(1)(f)の揮発性有機化合物混合標準液1 µl、内標準物質としてフルオロベンゼン溶液(A)1 µl<sup>(15)</sup><sup>(16)</sup><sup>(17)</sup>をそれぞれマイクロシリンジを用いて注入する。
- (c) (4)(c)~(f)の操作を行って、揮発性有機化合物及びフルオロベンゼンの保持時間の位置を確認する。

注<sup>(18)</sup> 塩化ナトリウムの添加は、試料の塩類濃度の違いによる測定値の変動を防ぐとともに、塩析効果による感度増加を考慮したものである。

なお、試料採取量を変えた場合は、採取量に応じて塩化ナトリウムの添加量を増減させるとよい。

<sup>(19)</sup> バイアル中の気相の割合が15~60 %になるように水又は試料を採取する。

備考12. 備考6による。

(4) 操作 操作は、次のとおり行う。

- (a) バイアルに塩化ナトリウム<sup>(20)</sup>を、試料10 mlにつき3 gを加える。
- (b) (a)のバイアルに3によって採取した試料の適量(10~100 mlの一定量、例えば、10 ml)<sup>(21)</sup>を、静かに泡立てないようにとり、これに試料10 mlにつきメタノール1 µl、内標準物質としてフルオロベンゼン溶液(A)1 µl<sup>(22)</sup><sup>(23)</sup><sup>(24)</sup>をそれぞれマイクロシリンジを用いて注入する。
- (c) 直ちに四ふっ化エテン樹脂フィルムを載せ、バイアル用ゴム栓で栓をし、その上からアルミニウムキャップを載せ、アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。
- (d) バイアルを塩化ナトリウムが溶けるまで振り混ぜた後、25~60 °C<sup>(25)</sup>の範囲で設定した温度に対し±0.5 °Cに調節した恒温槽で、30~120分間の一定時間静置する。
- (e) バイアル用ゴム栓を通して、ガスタイトシリンジ<sup>(26)</sup>を用いて気相の一定量(例えば、1.000 µl)<sup>(27)</sup>をとり、直ちに(2.9)(a)の試料導入方法によってガスクロマトグラフ質量分析計に注入する。
- (f) 揮発性有機化合物及びフルオロベンゼン特有の選択イオンを設定し<sup>(28)</sup>、選択イオン検出法又はこれと同等の方法によって測定してその選択イオンクロマトグラムを記録する。
- (g) (3)であらかじめ記録してある揮発性有機化合物及びフルオロベンゼンの保持時間に一致していることを確認し、保持時間に相当する位置のそれぞれの指示値<sup>(29)</sup>を読み取る。

(h) 空試験として試料と同量の水(例えば、10 ml)について、(a)~(g)の操作を行う<sup>(4)</sup>。試料について(g)で得た指示値を補正する。

(i) 検出された揮発性有機化合物の指示値とフルオロベンゼンの指示値との比を求める。検量線から揮発性有機化合物の量(ng)を求め、5.1(4)(1)の式によって試料中の揮発性有機化合物の濃度( $\mu\text{g/l}$ )を算出する。

検量線<sup>(2)</sup>(<sup>3)</sup> (1)(e)の揮発性有機化合物混合標準液0.01~2 ml<sup>(4)</sup>を段階的に全量フラスコ10 mlにとり、メタノールを標線まで加える。

(a)の操作を行い、このバイアルに試料と同量の水(例えば、10 ml)<sup>(4)</sup>を、静かに泡立てないようにとり、水10 mlにつきこれらの標準液1  $\mu\text{l}$ 、フルオロベンゼン溶液(A)1  $\mu\text{l}$ <sup>(5)</sup>(<sup>7)</sup>(<sup>7)</sup>をそれぞれマイクロシリンジを用いて注入し、次に、(e)~(g)の操作を行う。別に空試験として同量の水について、同じ操作を行う。ただし、これら標準液の代わりにメタノール1  $\mu\text{l}$ を用いる。

これら標準液について得られた指示値を空試験で得た指示値で補正し、各揮発性有機化合物の指示値とフルオロベンゼンの指示値との比を求める。各揮発性有機化合物の量(ng)に対する各揮発性有機化合物とフルオロベンゼンの指示値との比による関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

注<sup>(4)</sup> 25 °Cの条件では、揮発性有機化合物のうちジクロロメタン、テトラクロロメタン(四塩化炭素)、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、*cis*-1,3-ジクロロ-1-プロペン及び*trans*-1,3-ジクロロ-1-プロペンは、定量下限値付近の測定が行えない場合がある。このような場合は、例えば、20 mlのバイアルを用い、これに試料10 mlを入れ、恒温槽温度を60 °Cに上げることができる自動注入法[注<sup>(7)</sup>]による。

<sup>(5)</sup> 検量線作成に用いたものと同じものを用いる。ただし、恒温槽温度が30 °C以上の場合、バイアルの気相の試料採取時には、ガスタイトシリンジを同じ温度以上に保温する。

<sup>(6)</sup> バイアルの気相からの採取量は、一定とする。

<sup>(7)</sup> 試料の採取量が10 mlに対する標準液の採取量である。試料の採取量、試料容器及び恒温槽温度(試料温度)に変更があった場合には、適宜定量範囲を満足する標準液の採取量にする。

備考13. 検出器の感度が安定であることが確認できている場合は、JIS K 0123の8.3.2(2)に準じて内標準物質の添加は行わないで、検量線の作成を行ってもよい。

試料中のマトリックスの影響が多い試料については、全成分(又は目的成分)についてJIS K 0114の8.9(標準添加法)に準じて、その添加の操作及び検量線の作成を行う。

5.3 パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 この方法は、表5.4又は表5.5の揮発性有機化合物の同時定量(又は個別定量)について、試料の前処理にパージ・トラップ法を用い、検出器に電子捕獲検出器(ECD)又は水素炎イオン化検出器(FID)を用いたガスクロマトグラフ法を適用する。

5.3.1 電子捕獲検出器(ECD)を用いたパージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 試料中の不活性ガスを通気することで、表5.4の揮発性有機化合物を気相中に移動させトラップ管に捕集し、トラップ管を加熱して揮発性有機化合物を脱着し、冷却凝縮装置で冷却凝縮(クライオフォーカス)させ、ガスクロマトグラフに導入するか、トラップ管に捕集し、引き続きトラップ管を加熱して揮発性有機化合物を分離し、ガスクロマトグラフに導入して検出器に電子捕獲検出器(ECD)を用いたガスクロマトグラフ法で測定し、揮発性有機化合物の濃度を求める。この場合の定量範囲及び繰返し分析精度は、表5.4のとおりである。

表5.4 対象物質とその定量範囲及び繰返し分析精度の一覧

	対象物質	定量範囲 mg	繰返し分析精度 %
A	ジブロモクロロメタン (CHBr <sub>2</sub> Cl)	0.02~0.2	10~20
	テトラクロロメタン (四塩化炭素) (CCl <sub>4</sub> )	0.01~0.1	10~20
	ブロモジクロロメタン (CHBrCl <sub>2</sub> )	0.02~0.2	10~20
	1,1,1-トリクロロエタン (CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub> )	0.04~0.4	10~20
	テトラクロロエテン (CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub> )	0.02~0.2	10~20
	トリクロロエテン (CHCl=CCl <sub>2</sub> )	0.04~0.4	10~20
B	トリクロロメタン (クロロホルム) (CHCl <sub>3</sub> )	0.1 ~1	10~20
	トリブロモメタン (プロモホルム) (CHBr <sub>3</sub> )	0.1 ~1	10~20
	1,1,2-トリクロロエタン (CHCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	0.4 ~4	10~20
	cis-1,3-ジクロロ-1-プロペン (cis-ClCH=CHCH <sub>2</sub> Cl) (*)	0.1 ~1	10~20
	trans-1,3-ジクロロ-1-プロペン (trans-ClCH=CHCH <sub>2</sub> Cl) (*)	0.2 ~2	10~20
C	ジクロロメタン (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.5 ~25	10~20
	1,2-ジクロロエタン (CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl)	2.5 ~25	10~20
	1,1-ジクロロエテン (CCl <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	2.5 ~25	10~20
	1,2-ジクロロプロパン (CH <sub>2</sub> CHClCH <sub>2</sub> Cl)	1 ~10	10~20
	1,4-ジクロロベンゼン (p-ジクロロベンゼン) (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	2 ~20	10~20
D	cis-1,2-ジクロロエテン (cis-CHCl=CHCl)	10 ~100	10~20
	trans-1,2-ジクロロエテン (trans-CHCl=CHCl)	4 ~40	10~20

(いずれも装置、測定条件によって定量範囲は異なる。)

備考14. 備考1による。

(1) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

(a) 水 2.(8)による。

(b) メタノール 5.1(1)(b)による。

(c) 揮発性有機化合物混合標準液A-a [(1 mg CHBr<sub>2</sub>Cl, 0.5 mg CCl<sub>4</sub>, 1 mg CHBrCl<sub>2</sub>, 2 mg CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, 1 mg CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>, 2 mg CHCl=CCl<sub>2</sub>)/ml] (\*) (\*) 全量フラスコ100 mlにメタノール約60 mlを入れ、これに5.1(1)(e)のテトラクロロメタン (四塩化炭素) 標準液 (200 mg CCl<sub>4</sub>/ml) を0.25 ml (\*), 5.1(1)(d)のジブロモクロロメタン標準液 (200 mg CHBr<sub>2</sub>Cl/ml), 5.1(1)(b)のプロモジクロロメタン標準液 (200 mg CHBrCl<sub>2</sub>/ml) 及び5.1(1)(e)のテトラクロロエテン標準液 (200 mg CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>/ml) をそれぞれ0.5 ml (\*), 5.1(1)(j)の1,1,1-トリクロロエタン標準液 (200 mg CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>/ml) 及び5.1(1)(p)のトリクロロエテン標準液 (200 mg CHCl=CCl<sub>2</sub>/ml) をそれぞれ1 ml (\*)とり、さらにメタノールを標線まで加える(\*)。

(d) 揮発性有機化合物混合標準液A-b [(10 µg CHBr<sub>2</sub>Cl, 5 µg CCl<sub>4</sub>, 10 µg CHBrCl<sub>2</sub>, 20 µg CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, 10 µg CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>, 20 µg CHCl=CCl<sub>2</sub>)/ml] 全量フラスコ100 mlに少量のメタノールを入れ、これに(c)の揮発性有機化合物混合標準液A-a 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える(\*)。

(e) 揮発性有機化合物混合標準液A-c [(1 µg CHBr<sub>2</sub>Cl, 0.5 µg CCl<sub>4</sub>, 1 µg CHBrCl<sub>2</sub>, 2 µg CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, 1 µg CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>, 2 µg (CHCl=CCl<sub>2</sub>)/ml] 全量フラスコ10 mlに少量のメタノールを入れ、これに(d)の揮発性有機化合物混合標準液A-b 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える(\*)。この標準液は、積量線作成時に使用する。

- (f) 揮発性有機化合物混合標準液A-d [(0.05  $\mu\text{g}$   $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , 0.025  $\mu\text{g}$   $\text{CCl}_2$ , 0.05  $\mu\text{g}$   $\text{CHBrCl}_2$ , 0.1  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.05  $\mu\text{g}$   $\text{OCl}_2=\text{CCl}_2$ , 0.1  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ )/ml] 全量フラスコ20 mlに少量のメタノールを入れ、これに(e)の揮発性有機化合物混合標準液A-c 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える<sup>(9)</sup>。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。
- (g) 揮発性有機化合物混合標準液B-a [(0.5 mg  $\text{CHCl}_3$ , 0.5 mg  $\text{CHBr}_3$ , 2 mg  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 0.5 mg *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , 1 mg *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ )/ml]<sup>(7)</sup><sup>(8)</sup> 全量フラスコ200 mlにメタノール約100 mlを入れ、これに5.1(1)(f)のトリクロロメタン(クロロホルム)標準液(200 mg  $\text{CHCl}_3$ /ml), 5.1(1)(g)のトリプロモメタン(プロモホルム)標準液(200 mg  $\text{CHBr}_3$ /ml)及び5.1(1)(r)の*cis*-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液(200 mg *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ /ml)をそれぞれ0.5 ml<sup>(9)</sup>, 5.1(1)(s)の*trans*-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液(200 mg *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ /ml)を1 ml<sup>(9)</sup>, 5.1(1)(k)の1,1,2-トリクロロエタン標準液(200 mg  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ /ml)を2 ml<sup>(9)</sup>と、さらにメタノールを標線まで加える<sup>(9)</sup>。
- (h) 揮発性有機化合物混合標準液B-b [(5  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}_3$ , 5  $\mu\text{g}$   $\text{CHBr}_3$ , 20  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 5  $\mu\text{g}$  *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , 10  $\mu\text{g}$  *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ )/ml] 全量フラスコ100 mlに少量のメタノールを入れ、これに(g)の揮発性有機化合物混合標準液B-a 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える<sup>(9)</sup>。この標準液は、検査線作成時に使用する。
- (i) 揮発性有機化合物混合標準液B-c [(0.25  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}_3$ , 0.25  $\mu\text{g}$   $\text{CHBr}_3$ , 1  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 0.25  $\mu\text{g}$  *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , 0.5  $\mu\text{g}$  *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ )/ml] 全量フラスコ20 mlに少量のメタノールを入れ、これに(h)の揮発性有機化合物混合標準液B-b 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える<sup>(9)</sup>。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。
- (j) 揮発性有機化合物混合標準液C-a [(1.25 mg  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1.25 mg  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , 1.25 mg  $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ , 0.5 mg  $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ , 1 mg  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ )/ml]<sup>(7)</sup><sup>(8)</sup> 全量フラスコ400 mlにメタノール約200 mlを入れ、これに5.1(1)(q)の1,2-ジクロロプロパン標準液(200 mg  $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ /ml)を1 ml<sup>(9)</sup>, 5.1(1)(i)の1,4-ジクロロベンゼン(*p*-ジクロロベンゼン)標準液(200 mg  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ /ml)を2 ml<sup>(9)</sup>, 5.1(1)(e)のジクロロメタン標準液(200 mg  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /ml), 5.1(1)(i)の1,2-ジクロロエタン標準液(200 mg  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ /ml)及び5.1(1)(l)の1,1-ジクロロエタン標準液(200 mg  $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ /ml)をそれぞれ2.5 ml<sup>(9)</sup>と、さらにメタノールを標線まで加える<sup>(9)</sup>。
- (k) 揮発性有機化合物混合標準液C-b [(125  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 125  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , 125  $\mu\text{g}$   $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ , 100  $\mu\text{g}$   $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ )/ml] 全量フラスコ10 mlに少量のメタノールを入れ、これに(j)の揮発性有機化合物混合標準液C-a 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える<sup>(9)</sup>。この標準液は、検査線作成時に使用する。
- (l) 揮発性有機化合物混合標準液C-o [(6.25  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 6.25  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , 6.25  $\mu\text{g}$   $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ , 2.5  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ , 5  $\mu\text{g}$   $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ )/ml] 全量フラスコ20 mlに少量のメタノールを入れ、これに(k)の揮発性有機化合物混合標準液C-b 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える<sup>(9)</sup>。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。
- (m) 揮発性有機化合物混合標準液D-a [(5 mg *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ , 2 mg *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ )/ml]<sup>(7)</sup><sup>(8)</sup> 全量フラスコ200 mlにメタノール約100 mlを入れ、これに5.1(1)(m)の*cis*-1,2-ジクロロエテン標準液(200 mg *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ /ml)を5 ml<sup>(9)</sup>, 5.1(1)(n)の*trans*-1,2-ジクロロエテン標準液(200 mg *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ /ml)を2 ml<sup>(9)</sup>それぞれと、さらにメタノールを標線まで加える<sup>(9)</sup>。
- (n) 揮発性有機化合物混合標準液D-b [(0.5 mg *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ , 0.2 mg *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ )/ml] 全量フラスコ10 mlに少量のメタノールを入れ、これに(m)の揮発性有機化合物混合標準液D-a 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える<sup>(9)</sup>。この標準液は、検査線作成時に使用する。

(o) 揮発性有機化合物混合標準液D-c[{25 µg *cis*-CHCl=CHCl, 10 µg *trans*-CHCl=CHCl}/ml] 全量フラスコ20 mlに少量のメタノールを入れ、これに(a)の揮発性有機化合物混合標準液D-b 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える<sup>(9)</sup>。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。

(p) ヘリウム 5.1(1)(ac)による。

(q) 窒素 5.1(1)(ad)による。

(2) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

(2.1) 5.1(2)(2.1)~(2.4)による。

(2.2) ガスクロマトグラフ 次に掲げる条件を満たすもの。

(a) キャピラリーカラム用管 内径0.2~1.2 mm、長さ約20~120 mの石英ガラス製、硬質ガラス製又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のもの。

(b) キャピラリーカラム 5.1(2)(2.5.1)(b)による<sup>(10)</sup>。

参考3、参考2による。

(c) 検出器 電子捕獲検出器

(d) キャリヤーガス 5.1(1)(ac)のヘリウム又は5.1(1)(ad)の窒素を用い、線速度は20~40 cm/sの範囲に調節する。

また、カラム出口には付加ガス<sup>(11)</sup>として5.1(1)(ad)の窒素を接続し、流量は30~60 ml/minに調節して用いる。

(e) カラム温度 5.1(2)(2.5.1)(d)による。

(f) 検出器温度 250~280 °C

注<sup>(10)</sup> 得られたピークが、対象揮発性有機化合物の保持時間付近に複峰に記録され、対象揮発性有機化合物に相当するピークの確認が困難な場合は、極性の異なったキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフ法によるか、又は5.1による。

<sup>(11)</sup> カラムの内径が0.53 mm以上のものを用い、キャリヤーガスに窒素を使用した場合は、付加ガスの量を減じてキャリヤーガスと付加ガスの合計量が30~60 ml/minになるように調節して用いる。

(3) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

(a) 5.1(3)(a)~(c)の操作を行う。

(b) 水の一定量(0.5~25 mlの一定量、例えば、5 ml)をガスタイトシリンジ<sup>(12)</sup>を用いて、バージ容器に注入する。次に、(1)(f)の揮発性有機化合物混合標準液A-d 1 µl<sup>(13)</sup>をマイクロシリンジ<sup>(14)</sup>を用いてこのバージ容器に注入する。

(c) (4)(d)の操作を行い、揮発性有機化合物の保持時間の位置を確認しておく。

注<sup>(12)</sup> ジプロモクロロメタン、テトラクロロメタン(四塩化炭素)、プロモシクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエタン及びトリクロロエタン以外の項目を試験する場合は、(1)(i)の揮発性有機化合物混合標準液B-c、(1)(j)の揮発性有機化合物混合標準液C-c、又は(1)(o)の揮発性有機化合物混合標準液D-cを用いて行う。

備考15、備考6による。

(4) 操作 操作は、次のとおり行う。

(a) 5.1(3)(a)の操作を行う。

(b) 5.1(3)(b)の操作を行う。ただし、トラップ管加熱装置を用いてトラップ管の保持時間は、10分間程度とする。

(c) 3によって採取した試料の適量(0.5~25 mlの一定量、例えば、5 ml)<sup>(15)</sup>を、ガスタイトシリンジ<sup>(16)</sup>を用いてバージ容器に注入する。次に、マイクロシリンジ<sup>(17)</sup>を用いてメタノール1 µlをこのバージ容器に注入

する。

- (d) 5.1(4)(d)~(f)の操作を行い、次に、冷却凝縮装置を加熱し<sup>(2)</sup>、キャリアーガスで揮発性有機化合物をガスクロマトグラフに導入し、クロマトグラムを記録する。
- (e) (3)であらかじめ記録してある揮発性有機化合物の保持時間と一致<sup>(4)</sup>していることを確認し、保持時間に相当する位置のそれぞれ指示値<sup>(5)</sup>を読み取る。
- (f) 次の操作に備えて、(a)及び(b)の操作を行い、トラップ管を再生する。
- (g) 空試験として、試料と同量の水について(c)~(e)の操作を行って(3)であらかじめ記録してある揮発性有機化合物の保持時間相当する位置にピークが検出され、その指示値<sup>(5)</sup>が定量下限値以上である場合は、再度操作をし直す<sup>(6)</sup><sup>(7)</sup>。次の操作に備えて、(a)及び(b)の操作を行い、トラップ管を再生する。
- (h) 検量線から揮発性有機化合物の量(ng)を求め、5.1(4)(1)の式によって試料中の揮発性有機化合物の濃度(μg/l)を算出する。

検量線<sup>(8)</sup> (1)(e)の揮発性有機化合物混合標準液A-c<sup>(9)</sup>0.2~2 mlを段階的に全量フラスコ10 mlにとり<sup>(1)</sup>、メタノールを標線まで加える。

(a)及び(b)の操作を行い、バージ容器に試料と同量の水(例えば、5 ml)を、ガスタイトシリンジ<sup>(7)</sup>を用いて注入し、これらの標準液1 μlをこのバージ容器に注入する。次に、(d)及び(e)の操作を行う。次の操作に備えて、(a)及び(b)の操作を行い、トラップ管を再生する。

空試験として、試料量と同量の水についてこの操作を行う。ただし、この場合にはこれらの標準液に代えてメタノール1 μlを注入する。

これら標準液について得られた指示値を空試験で得た指示値で補正し、各揮発性有機化合物の指示値とそれぞれ量(ng)との関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

注<sup>(6)</sup> 注<sup>(7)</sup>による場合は、検量線作成に用いる各標準液は、(1)(h)の揮発性有機化合物混合標準液B-b、(1)(k)の揮発性有機化合物混合標準液C-b、又は(1)(m)の揮発性有機化合物混合標準液D-bを用いる。

## アンチモンの測定方法

### 第1 水素化物発生 - ICP 発光分析法

#### 1 試薬

##### (1)水

日本工業規格 K0557 に規定する A3 又は A4 の水。空試験を行って使用に支障のないことを確認しておく。

##### (2)塩酸

日本工業規格 K 8180 に規定するもの

##### (3)チオ尿素溶液 (0.1 mol/l)

日本工業規格 K 8635 に規定するチオ尿素 0.76 g を水に溶かして 100 ml としたもの

##### (4)テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液 (10 g/l)

テトラヒドロほう酸ナトリウム 5 g を水酸化ナトリウム溶液 (0.1 mol/l) 500ml に溶かしたもの。使用時に調製する。

##### (5)アンチモン標準原液 (1 µg/ml)

日本工業規格 K 0025 に規定するアンチモン標準液 Sb 100 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

##### (6)アンチモン標準溶液 (0.1 µg/ml)

アンチモン標準原液 (1 µg/ml) 10 ml を全量フラスコ 100 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

#### 2 装置

##### (1)ICP 発光分析装置

##### (2)連続式水素化物発生装置

#### 3 試験操作 (注 1)

(1) 試料の適量 (アンチモンとして 0.025 ~ 1.25 µg を含む) をビーカー 100 ml に採り、硫酸 (1+1) 1 ml 及び硝酸 2 ml を加える。

(2) 加熱板上で加熱して、硫酸の白煙を発生させる。

- (3) 室温まで放冷した後、塩酸 5 ml 及びチオ尿素溶液 (0.1 mol/l) 3 ml を加え、全量フラスコ 25 ml に移し入れ、水を標線まで加える。
- (4) ICP 発光分析装置と連結された水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、(3) の溶液とテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液 (10 g/l) を、定量ポンプを用いてそれぞれ 1~10 ml/min の流量 (注 2) で連続的に装置内に導入し、水素化アンチモンを発生させる。(注 3)
- (5) 発生した水素化アンチモンと廃液を分離した後、水素化アンチモンを含む気体をプラズマ中へ導入し、アンチモン (206.833 nm) の波長における指示値を読む。
- (6) 空試験として試料と同量の水を採り、(1)から(5)までの操作を行って指示値を読み取り、試料について得た指示値を補正する。
- (7) あらかじめ 4 により作成した検量線から、(3)の全量フラスコ 25 ml に調製した溶液中のアンチモンの濃度を求め、更に(1)で使用した試料量を考慮して、試料中の濃度を算出する。(注 4)

(注 1) 有機物を含まない試料は(1)~(3)に代えて次のように操作してもよい。

試料の適量 (アンチモンとして 0.025~1.25 µg を含む) をビーカー 100 ml に採り、塩酸 5 ml を加え、沸騰しない程度に数分間加熱した後、冷却する。次に、チオ尿素溶液 (0.1 mol/l) 3 ml を加え、全量フラスコ 25 ml に移し入れ、水を標線まで加える。

また、多量の有機物を含む場合には、(1)及び(2)の代わりに次のように操作してもよい。試料の適量 (アンチモンとして 0.025~1.25 µg を含む) をビーカー 100 ml に採り、硫酸 (1+1) 1 ml、硝酸 2 ml 及び日本工業規格 K8223 に規定する過塩素酸 (60%) 3 ml を加え、加熱して白煙を発生させて有機物を分解する。

(注 2) 装置によって、試料、塩酸、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

(注 3) 水素化物を発生させる際に副生する水素がプラズマに導入されると、プラズマが不安定になる場合があるので、特に導入初期には水素の量が多くなり過ぎないように注意する。

(注 4) 試料中のアンチモン濃度 ( $C_0$ ) は次式によって算出する。

$$C_0 = C_1 \times (25 / V)$$



ここで、 $C_1$ は(3)の全量フラスコ 25 ml に調製した溶液中のアンチモン濃度  
 $V$ は(1)でピーカーに採取した試料量

#### 4 検量線の作成

アンチモン標準溶液 (0.1  $\mu\text{g/ml}$ ) 0、0.25 ml ~ 12.5 ml を全量フラスコ 25 ml に段階的に採り、試料と同じ条件になるように酸及びチオ尿素溶液を加えた後、水を標線まで加える。3の(4)及び(5)の操作を行って、アンチモンの濃度とそれぞれの指示値との関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。(注5)

(注5) 塩類濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、日本工業規格 K 0116 の 5.8.3 に定める標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

#### 備考

- 1 この測定方法の定量範囲は 1 ~ 50  $\mu\text{g/l}$  である。
- 2 本方法は、共存する酸及び塩又は元素の影響を受けやすいので注意する。影響の有無は、試料に適量のアンチモンを添加した際に、その指示値の増加分を検量線により濃度に換算することにより確認することができる。
- 3 鉄、ニッケル、コバルト、クロム(VI)、バナジウムの妨害はそれぞれ、1,000 倍、200 倍、500 倍、1,000 倍、1,000 倍程度共存する場合でも除去できる。
- 4 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

## 第2 水素化物発生 - 原子吸光法 (加熱吸収セル方式)

### 1 試薬

#### (1) 水

日本工業規格 K0557 に規定する A3 又は A4 の水。空試験を行って使用に支障のないことを確認しておく。

#### (2) 塩酸

日本工業規格 K 8180 に規定するもの

#### (3) チオ尿素溶液 (0.1 mol/l)

日本工業規格 K 8635 に規定するチオ尿素 0.76 g を水に溶かして 100 ml としたもの

#### (4) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液 (10 g/l)

テトラヒドロほう酸ナトリウム 5 g を水酸化ナトリウム溶液 (0.1 mol/l) 500 ml に溶かしたもの。使用時に調製する。

#### (5) アンチモン標準原液 (1 µg/ml)

日本工業規格 K 0025 に規定するアンチモン標準液 Sb 100 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

#### (6) アンチモン標準溶液 (0.01 µg/ml)

アンチモン標準原液 (1 µg/ml) 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

### 2 装置

#### (1) 原子吸光分析計

#### (2) 連続式水素化物発生装置

### 3 試験操作

(1) 試料 (注 1) の適量 (アンチモンとして 0.0025 µg ~ 0.1 µg を含む量) をビーカー - 100 ml に採り、硫酸 (1+1) 1 ml 及び硝酸 2 ml を加える。

(2) 加熱板上で加熱して、硫酸の白煙を発生させる。

(3) 室温まで放冷した後、塩酸 5 ml 及びチオ尿素溶液 (0.1 mol/l) 3 ml を加え (注 2)、全量フラスコ 25 ml に移し入れ、水を標線まで加える。

- (4) 原子吸光分析計と連結された水素化物発生装置にアルゴンあるいは窒素ガスを流しながら、(3)の溶液とテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10 g/l)を、定量ポンプを用いてそれぞれ1~10 ml/minの流量(注3)で連続的に装置内に導入し、水素化アンチモンを発生させる。
- (5) 発生した水素化アンチモンと廃液を分離した後、水素化アンチモンを含む気体を原子吸光分析計へ導入して、波長217.6 nmで吸光度を測定する。(注4)
- (6) 空試験として試料と同量の水を採り、(1)から(5)までの操作を行って吸光度を読み取り、試料について得た吸光度を補正する。(注5)
- (7) あらかじめ4により作成した検量線から、(3)の全量フラスコ25 mlに調製した溶液中のアンチモンの濃度を求め、更に(1)で使用した試料量を考慮して、試料中の濃度を算出する。(注6)

(注1) 有機物を含まない試料は(1)~(3)に代えて次のように操作してもよい。

試料の適量(アンチモンとして0.0025 µg~0.1 µgを含む)をビーカー100 mlに採り、塩酸5 mlを加え、沸騰しない程度に数分間加熱した後、冷却する。次に、チオ尿素溶液(0.1 mol/l)3 mlを加え、全量フラスコ25 mlに移し入れ、水を標線まで加える。

また、多量の有機物を含む場合には、(1)及び(2)に代えて次のように操作してもよい。試料の適量(アンチモンとして0.0025 µg~0.1 µgを含む)をビーカー100 mlに採り、硫酸(1+1)1 ml、硝酸2 ml及び日本工業規格K8223に規定する過塩素酸(60%)3 mlを加え、加熱して白煙を発生させて有機物を分解する。

(注2) 水素化物発生装置に予備還元恒温槽が付属している場合は、装置でチオ尿素溶液を使用するので、前処理にチオ尿素溶液を加える必要はない。

(注3) 装置によって、試料、塩酸、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

(注4) 得られた吸光度が、あらかじめ4で作成した検量線の定量上限の吸光度を超えている場合は、(3)で調製した溶液を適宜希釈(このとき塩酸及びチオ尿素の濃度は(3)で調製した溶液と同じになるようにする)した後、(4)から(7)までの操作を行ってもよい。

(注5) (注4)にしたがって希釈した場合には、空試験用の溶液も同じ倍率で希釈

する。

(注 6) 試料中のアンチモン濃度( $C_0$ )は次式によって算出する。(  $F = 1$  として算出する。注 4 にしたがって希釈した場合には、 $F$  に希釈倍率を代入すること。)

$$C_0 = C_{1d} \times F \times (25 / V)$$

ここで、 $C_{1d}$  は希釈溶液中のアンチモン濃度

$F$  は希釈倍率

$V$  は(1)でビーカーに採取した試料量

#### 4 検量線の作成

アンチモン標準溶液(0.01  $\mu\text{g/ml}$ ) 0、0.25 ml ~ 10 ml を全量フラスコ 25 ml に段階的に採り、試料と同じ条件になるように酸及びチオ尿素溶液を加えた後、水を標線まで加える。3の(4)及び(5)の操作を行って、アンチモンの濃度とそれぞれの吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

#### 備考

- 1 この測定方法の定量範囲は0.1 ~ 4  $\mu\text{g/l}$  である。
- 2 本方法は、共存する酸及び塩又は元素の影響を受けやすいので注意する。影響の有無は、試料に適量のアンチモンを添加した際に、その指示値の増加分を検量線により濃度に換算することにより確認することができる。
- 3 鉄、ニッケル、コバルト、クロム(VI)、バナジウムの妨害はそれぞれ、1,000 倍、200 倍、500 倍、1,000 倍、1,000 倍程度共存する場合でも除去できる。
- 4 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

### 第3 ICP 質量分析法

#### 1 試薬

##### (1) 水

日本工業規格 K0557 に規定する A3 又は A4 の水。空試験を行って使用に支障のないことを確認しておく。

##### (2) 塩酸

日本工業規格 K 8180 に規定するもの

##### (3) イットリウム内部標準原液 (1mg Y/ml)

酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ ) 0.318 g をビーカーに採り、塩酸 3 ml と少量の水を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコ 250 ml に移し、ビーカーは水で洗い、洗液もメスフラスコに合わせ、水を加えて全量を 250 ml とする。本液は、冷暗所に保存する。

##### (4) イットリウム内部標準溶液 (1 $\mu$ g Y/ml)

イットリウム内部標準原液 (1mg Y/ml) 1 ml を全量フラスコ 1000 ml に採り、水を標線まで加える。本溶液は、使用時に調整する。

##### (5) アンチモン標準原液 (1 $\mu$ g/ml)

日本工業規格 K 0025 に規定するアンチモン標準液 Sb 100 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

##### (6) アンチモン標準溶液 (0.01 $\mu$ g/ml)

アンチモン標準原液 (1 $\mu$ g/ml) 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+9) を標線まで加えたもの。本溶液は、使用時に調整する。

#### 2 装置

ICP 質量分析装置

#### 3 試験操作

(1) 試料 100 ml 又はその適量 (アンチモンとして 0.03 $\mu$ g~5 $\mu$ g を含む量) をビーカー 100 ml に採り、塩酸 10 ml 及びイットリウム内部標準溶液 (1 $\mu$ g Y/ml) 1 ml を加え、沸騰しない程度に加熱する。

(2) 液量が 70 ml 以下になったら加熱をやめ、放冷後、全量フラスコ 100 ml に移し、

ビーカーは水で洗い、洗液も全量フラスコに合わせ、更に水を標線まで加え、これを検液とする。濁りのあるときはろ過し、ろ液を検液とする。

- (3) (2)で得られた検液を ICP 質量分析装置に導入し、アンチモンの質量数 121 及びイットリウムの質量数 89 のイオン強度を測定し、イットリウムに対するアンチモンのイオン強度比を求める(注 1)。
- (4) 空試験として、試料と同量の水をとり、(1)から(3)までの操作を行ってイットリウムに対するアンチモンのイオン強度比を求め、試料について得たイットリウムに対するアンチモンのイオン強度比を補正する。
- (5) あらかじめ 4 により作成した検量線から検液中のアンチモンの濃度を求め、更に(1)で使用した試料量を考慮して、試料中の濃度を算出する(注 2)。
- (注 1) アンチモンの質量数 123 のイオン強度についても測定し、質量数 121 と質量数 123 の同位体比を確認し、SrCl の分子干渉がないことを確かめる。
- (注 2) 試料中のアンチモン濃度 ( $C_0$ ) は次式によって算出する。

$$C_0 = C_1 \times (100 / V)$$

ここで、 $C_1$  は(2)の検液中のアンチモン濃度

$V$  は(1)でビーカーに採取した試料量

#### 4 検量線の作成

アンチモン標準液 (0.01  $\mu\text{g/ml}$  又は 1  $\mu\text{g/ml}$ ) 0、3~50 ml を全量フラスコ 100 ml に段階的にとり、イットリウム内部標準液 (1  $\mu\text{g Y/ml}$ ) 1 ml を加え、3の(2)の検液と同じ酸濃度になるように塩酸 10 ml を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について、3の(3)の操作を行って、イットリウムに対するアンチモンのイオン強度比とアンチモン濃度との関係を作成する。

#### 備考

- 1 この測定方法の定量範囲は 0.3 ~ 50  $\mu\text{g/l}$  である。
- 2 海水など共存物質が多い試料の場合は、共存物質による影響が観測されなくなるまで希釈してから測定する。ただし希釈によってアンチモン濃度が定量下限値を下回ることはないように注意する。この際、共存物質による影響の有無を判定する方法としては添加回収実験がある。例えば、もとの試料中のアンチモン濃度が 20  $\text{ng/ml}$  だけ増

加するようにアンチモンを添加したものと、添加しないものを試料として用意し、各々を希釈しようとする倍率で希釈した後に測定し、添加分の回収率が 90～110%の間にあることを確認する。なお、希釈によって検液中のアンチモン濃度が定量下限を下回る場合は、3及び4に代えて、第1の測定方法の3及び4の水素化物発生法を行って測定してもよい。このとき第1の測定方法の3の(4)ICP発光分析装置に代えて、ICP質量分析装置を用い、3の(5)アンチモン(206.833 nm)の波長における指示値に代えて、アンチモンの質量数121のイオン強度を測定する。また、水素化物発生装置に導入する試料検液及び検量線溶液のアンチモン濃度が0.03～5 µg/lの範囲に納まるように、試料採取量を決め、検量線の作成操作を行う。

- 3 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。